

Stanovení účinnosti chemické dezinfekce vody **(chemické aspekty)**

Konzultační den 20.6.2006

Ing. I. Peterová, SZÚ Praha

Ing. I. Černý, Peal s.r.o. Praha

Vyhláška č. 252/2004 Sb. + vyhl. 187/2005 Sb.

hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu

- Limity pro ukazatele v pitné vodě:
(vol. chlor, ozon, chloritany)
stanovují se v případě použití chloru, prostředků obsahující chlor, chlordioxidu, ozonu při úpravě vody
- Limity pro ukazatele v teplé vodě:
(vol. chlor, chlordioxid)
- Metody stanovení: (pravdivost, přesnost, mez detekce v % limitní hodnoty ukazatele)

Vyhláška č. 135/2004 Sb.

§ 16dezinfekce vody:

(9) použít jen prostředky **registrované dle zák. 120/2001 Sb.**
popř. v kombinaci s fyzikálními způsoby dezinfekce

- ❖ Použití jiných než chlorových prostředků je možné za podmínky jejich stejné účinnosti jako požadované koncentrace chloru

???? ověření účinnosti (mikrobiologicky)

stanovení reziduí ????????

Obecná pravidla pro dezinfekci pitné vody v SRN

/dle SOVAK č. 12/2005/

rozlišují se :

- - dezinfekční prostředky

(seznam viz následující schéma a používají se jen ty, jež odpovídají požadavkům dané normy - DIN)

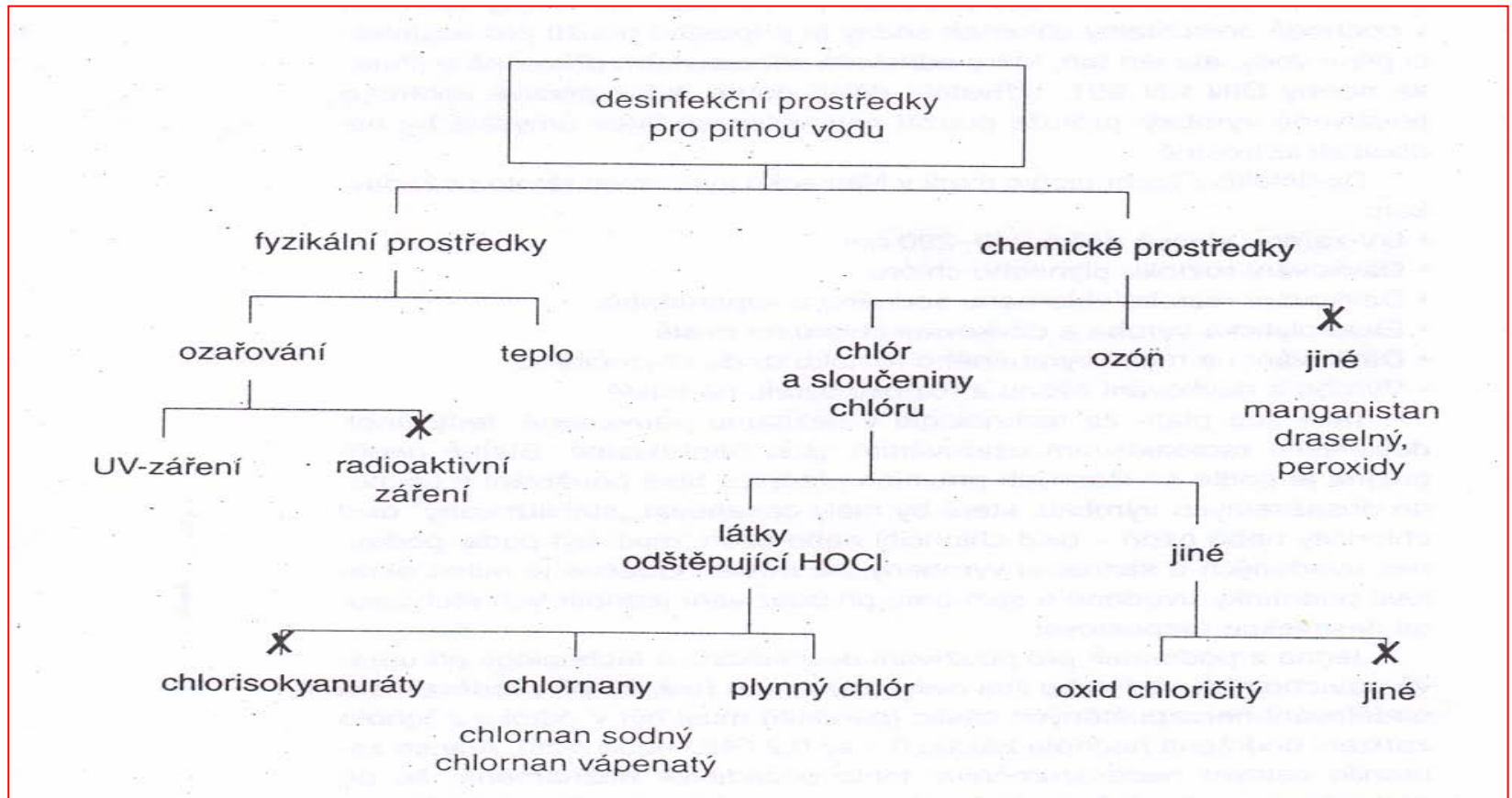
zakázány jsou: radikály, chloraminy, H_2O_2 , $KMnO_4$, blíže nspecifikované chemické látky

- - dezinfekční technologie

(dány rozsahy a podmínky použití jednotlivých technologií)

Dezinfekce vody

(povolené přípravky v SRN)



Tab. 1: Rozsahy a podmínky použití jednotlivých technologií desinfekce pitné vody (Směrnice DVGW W 290)

Desinfekční prostředek	Rozsah použití	Přípustné přidávané množství	Nejvyšší koncentrace po úpravě	Vedlejší produkty	Směrnice DVGW
Chlór a sloučeniny chlóru	pH < 8,0 ⁵⁾ amoniak < 0,1 mg/l ⁴⁾ DOC ≤ 2,5 mg/l ²⁾	1,2 mg/l Cl ₂ (6,0 mg/l Cl ₂) ¹⁾	max. 0,3 mg/l Cl ₂ min. 0,1 mg/l Cl ₂ ²⁾ (max. 0,6 mg/l Cl ₂) ¹⁾	THM a jiné organické sloučeniny chlóru, biologicky rozložitelné látky	W 203, W 295 W 296 a W 623
Chlordioxid	celý rozsah pH, DOC ≤ 2,5 mg/l ²⁾	0,4 mg/l ClO ₂	max. 0,2 mg/l ClO ₂ max. 0,05 mg/l ClO ₂	chloritany, biologicky rozložitelné látky	W 224 a W 624
Ozón	celý rozsah pH, nepoužívat jako poslední stupeň úpravy	10 mg/l O ₃	0,05 mg/l O ₃	bromičnany, zvýšená tvorba biologicky rozložitelných látek	W 225 a W 625
UV-záření	podle rozhodnutí o připuštění (osvědčení o zkoušce), biologicky stabilní vody				W 293 a W 294
Převaření ³⁾	opatření při nouzových stavech				

Vysvětlivky:

- 1) Přípustné jestliže desinfekci není možno zajistit jinak nebo jestliže desinfekci občas nepříznivě ovlivňuje přítomnost amonných iontů.
- 2) Orientační hodnota podmíněná mezními hodnotami pro trihalometany příp. chloritanů.
- 3) Voda musí projít varem kloketem.
- 4) Orientační hodnota podmíněná možnými pachovými problémy.
- 5) Při hodnotách pH > 8,0 je třeba přezkoušet, zda účinnost desinfekce je ještě dostatečná.

Chemické dezinfekční prostředky

/konference ABAS + Peal, 2006, Praha; Houžvička, J. GHM Invest s.r.o.
aj. zdroje/

- chlor a chlorové přípravky
odštěpující HOCl (chlor, chlornany, chlorderiváty IKA,
elektrolýza solného roztoku) či jiné (ClO₂)

- bezchlorové technologie
(aktivní kyslík – peroxidy, peroxosíraný; ozon)
 - nevzniká vázaný chlor
 - omezený dezinfekční efekt
(silný oxidační, slabý reziduální)
 - vykazují dezinfekční i oxidační efekt bez
reziduálních účinků

Bezchlorové technologie

✿ aktivní kyslík (aplikován do bazénu pomocí):

- **H₂O₂ nebo peroxosírany**
- **kombinace:** aktivní kyslík + biguanidy (PHMB)
[PHMB mají reziduální dez. účinek]
aktivní kyslík + Cl₂
(použití kombinace v privátních bazénech)

✿ OZON

- O₃ (absence reziduálních účinků)
- O₃ + Cl₂

Bezchlorové technologie

Ionizace iontů těžkých kovů

⊕ emise iontů Cu / Ag :

vykazuje baktericidní i algicidní účinky

reziduální účinky

nemá oxidační ani virucidní účinek

(privátní bazény)

■ kombinace Ag/Cu + chlor

⊕ oligodynamické působení těžkých kovů

(Ag, Te, Ti aj.; nejčastěji Ag viz SAGEN)

nouzové (jednorázové) použití pro studny ??

Elektrolýza solného roztoku:

- vznik chlornanového aniontu

jde o stejnou problematiku jako v případě použití chlorových preparátů

Příklady:

MIOX (Mixed Oxidants)

Sterilox

a j.

Technologie MIOX

(Mixed Oxidants)

Technologie směsných oxidantů – elektrolýzou slané vody

- Nezpůsobují pach a chuť po chloru
- Menší produkce DBPs (desinfection byproducts)

Elektrolyza solného roztoku v zařízení MIOX

– roztok směsných oxidantů

předpoklad: 91% volný chlor

5% ozon

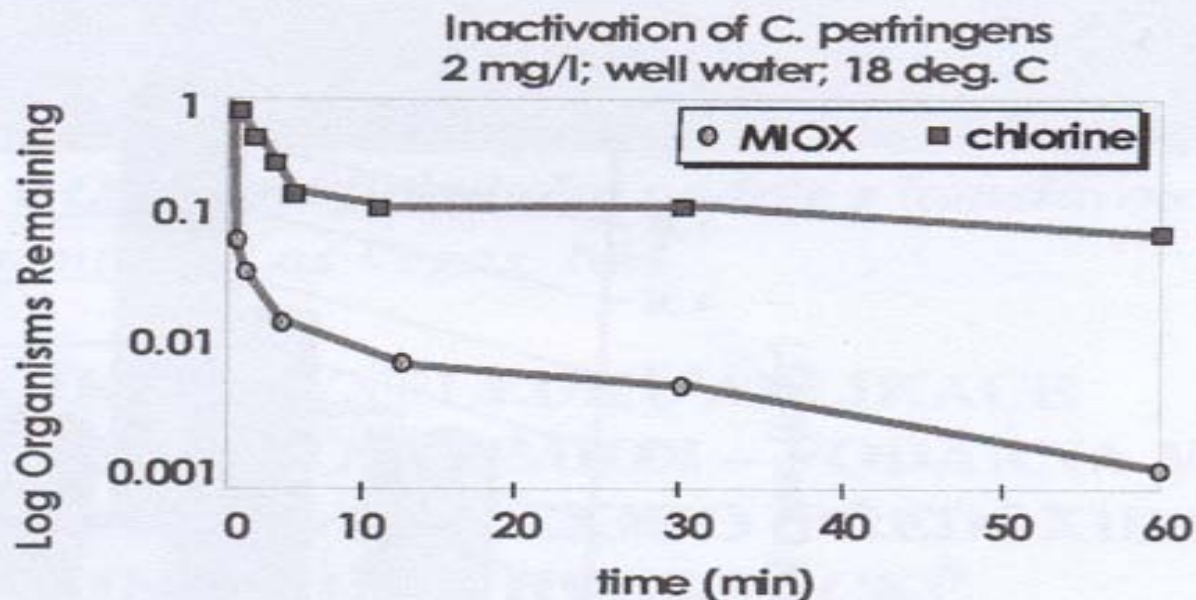
2,3% chlordioxid

2,1% H₂ O₂

volné radikály ??????

vodík ??????

Srovnání MIOX a Cl₂



Obr. 3 Inaktivace C. perfringens – porovnání směsných oxidantů MIOX a chlóru (Wenczel, 1997). Na vodorovné ose je čas (min), na svislé Log počtu zbývajících mikroorganismů.

Účinky na různé mikroorganismy

Dezinfekce vody v praxi

Hotel Hejtmanský dvůr; 2005

Mikroorganismus	Počáteční koncentrace volného chloru	Počáteční koncentrace mikroorganismů	Kontaktní doba	Inaktivace (log)
Giardia muris cyst	1.1 mg/l	4.5×10^3	30 min.	$> 3.7 \text{ logs}^3$
Escherichia coli	4.0 mg/l	1.0×10^6	60 min.	6 logs^3
Legionella pneumophila	0.5 mg/l	1.0×10^7	15 min.	4.5 logs
Vibrio cholerae	1.0 mg/l	9.2×10^5	60 min.	6 logs^3
Hepatitis virus analog (F2)	1.0 mg/l	1.0×10^6	60 min.	6 logs^3
Spóry Bacillus subtilis 4	4.0 mg/l	1.0×10^6	60 min.	4 logs
Cryptosporidium parvum oocyst 5	5.0 mg/l	1.0×10^6	240 min.	4 logs

1 Mikroorganismy/ml kontrolního vzorku použitého ve všech testech.

2 Inaktivace o 95% je dosažena za 5 minut.

3 Nebyly detekovány žádné mikroorganismy.

4 Neinfekční bakterie s odolností vyšší než Giardia lamblia cyst.

5 Testy použily reinfekčnosti neonatálních myši.

Tab. 1 Účinnost inaktivace mikroorganismů roztokem MIOX

Použití MIOX v praxi

/Jindra, VaK Č. Budějovice/

- Solný roztok 1,8 kg/100 l
- Proud 220 V, 50 Hz, 10,2-10,8 A
- Průtok vody 13 l / hod.
- Chlorový ekvivalent (stanoven jodometricky s thiosíranem)
 - anoda (pH = 7,4) 330 mg/l Cl₂ ekvivalentu
 - katoda (pH = 10,5) 210 mg/l „

roztok oxidantů do zásobní nádrže – aplikace MIOXu v síti 0,2 – 0,3 mg/l
stabilita dezinfekčního činidla (v konc. 0,5-1,0 mg/l) – po 14 dnech měřitelný
obsah aktivní složky [[metodou DPD](#)]

Další technologie



„tekuté oxidy chloričité“ (ClO_2):

(Duochlorin, Duozone 100, Purogen aj.)

- dezinfekce mikrobů
- odstranění pachů (fenoly, sulfan, aj.)
- zlepšit chuť (odstranění aminů, fenolů aj.)
- redukce organických látek
- štěpí tuky (na karbonové kyseliny o kratším řetězci)
- odstranění event. jedy, odsíření, amoniak, Fe, Mn, kovy
- redukce aniontů (dusitany, siřičitany)
- oxidace chlorofylu (algicidní působení)
- zvýšení ORP

„tekuté oxidy chloričité“ (ClO_2)

- Redox potenciál = + 1460 mV
- Kontrola koncentrace:
 - barevné srovnání s DPD reagensy (mimo laboratoř)
 - kvůli velkému oxidačnímu efektu měření provádět s chlor DPD – reagensie D (glycin)

Purogene

(Harakech at al., Stanford Univerzity, USA1988)

- Stabilizovaný vodní roztok chlordioxidu
- Vykazuje 4 log redukce při 0,75 mg/l (pH= 7; 23 °C)
(testováno na: E. coli, P. aeruginosa, Y.enterocolytica, Kl.pneumoniae, Str. pyogenes g.A, S. typhimurium, B. subtilis)
- Nereaguje s NH₃, s org. látkami (absence THM)
- Zásobní a pracovní roztok = měřeno jodometricky (20.000 mg/l ClO₂ zás. a 200 mg/l ClO₂ pracovní)
- „účinná konc.“ 0,75 mg/l a reziduální 0,32 mg/l = měřeno DPD metodou

Inaktivace E. coli (pH=7; 23 °C)

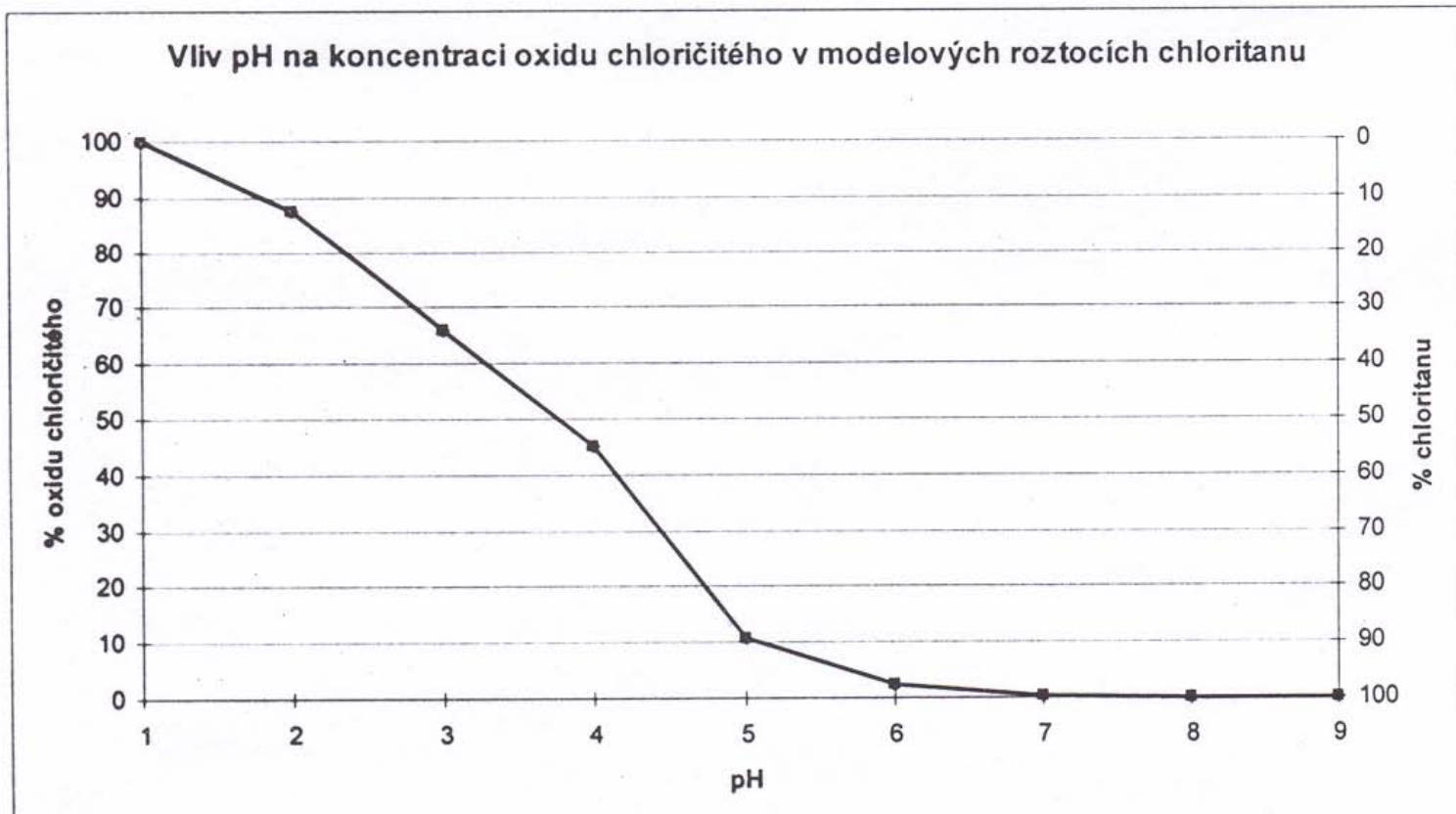
Purogene = 0,75 mg/l

Vliv pH na účinnost Purogenu:

pH = 5 - 8,7 (0,36 – 0,012 log řádu)

pH = 3,5 (3,81 log řádu)

Rovnováha $\text{ClO}_2 - \text{ClO}_2^-$



Spotřeba ClO_2 v povrchové vodě

/US EPA, 1998/

dávka ClO_2	Čas (min)	ClO_2 (mg/l)	ClO_2^- (mg/l)	ClO_3^- (mg/l)
1,4 mg / l	3	0,47	0,76	0,05
	10	0,30	0,98	0,06
	20	0,23	1,08	0,07
	40	0,16	1,11	0,07
	60	0,11	1,11	0,07

ORP - oxidačně redukční potenciál

- **Nechlorové preparáty**
a srovnání s chlorovými

Nechlorové dezinfekční preparáty

aktivní kyslík - na bázi H_2O_2

Obsah: H_2O_2 250 – 500 g/kg

Dávkování: 0,25-0,5 l / 10 m³

Koncentrace:	Účinnost za 30 min působení: [KTI/ml]			ORP (mV)	pH	Teplota °C	Titrace s 0,002 mol/l KMnO ₄
	E. coli	Ent. faecalis	Výchozí denzita:				
0,5 l / 10 m³	1680 0 (po 6 hod.)	140 0 (po 2 hod.)	4080 E.c. 2400 Ent.f.	203	8,02	24	2,7
5 l / 10 m³	/	/	/	211	8,06	24	

Nechlorové dezinfekční preparáty

aktivní kyslík - na bázi peroxodisíranu

Obsah: peroxodisíran disodný

Dávkování: šoková koncentrace – 130 – 160 g/ 10 m³
provozní konc. - 30 – 50 g/ 10 m³

Koncentrace:	Účinnost za 30 min působení : [KTJ/ml]			ORP (mV)	pH	Teplota °C
	E. coli	Ent. faecalis	Výchozí denzita:			
50 g / 10 m ³	18 (0 za 24 h.)	>300	1500 E. coli	280	8,01	24
160 g / 10 m ³	16 (0 za 24 h.)	>300	1200 Ent. f.	245	8,02	24

ORP roztoku H₂O₂

Roztok H₂O₂:

Koncentrace H ₂ O ₂ [mg/l] +/-	ORP [mV]	pH (pufrováno fosfátovým pufrem)	CHSK-Mn [mg/l] */
10	263	6,5	3,84
25	263	6,5	7,00
50	264	6,5	12,92
100	264	6,5	27,61
200	265	6,5	67,18
1385	269 (343 před přidáním pufru)	6,5	290,07

*/ 1 ml KMnO₄ 0,01 mol/l = 0,85 mg H₂O₂ /l (menší přesnost)

+/- koncentrace stanovena jodometricky (přesnost ± 10 %)

Vztah pH a ORP ve zředěném roztoku H_2O_2

Vztah pH a ORP ve zředěném roztoku H_2O_2 :

0,5 % roztok H_2O_2

pH	ORP [mV]
2,95	485
3,69	426
4,90	390
6,52	323
7,20	257
8,82	183

ORP roztoků chlornanu

Dezinfekce chlornanem sodným NaOCl

Roztok NaOCl - pH = 13 - 13,5
přidáním do neutrálního prostředí - prudká změna pH -
přídavek může oxidační schopnost snížit!

Nutnost neutralizace.

Tab. 1

Přidávání 12% NaOCl do vody

% NaOCl	pH	ORP
0	6,80	210
0,5	8,90	690
1,0	10,06	655
1,5	10,56	630
2,0	11,18	599
3,0	11,69	570

Vztah pH a ORP

chlornan sodný

Tab. 2

Neutralizace 2% NaOCl přídavkem H_2SO_4

pH	ORP
10,97	611
9,24	721
8,02	815
7,00	864
6,03	929